⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

® 公開特許公報(A) 平3−157437

⑤Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号	@公開	平成3年(1991)7月5日
C 08 L 27/00 C 08 K 3/10 5/07 5/52	KGG KGV KHX	7167-4 J 7167-4 J 7167-4 J		
		審査請求	未請求 請	請求項の数 6 (全8頁)

図発明の名称 安定化された含ハロゲン樹脂組成物

②特 頭 平1-296126

②出 願 平1(1989)11月16日

⑩発 明 者 野 須 勉 香川県高松市岡本町1637-1 ⑫発 明 者 宮 田 茂 男 香川県高松市屋島西町251-1 ⑪出 願 人 協和化学工業株式会社 香川県高松市屋島西町305番地 ⑭代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明細 書

! 発明の名称

安定化された含ハロゲン樹脂組成物

- 2 特許請求の範囲
- 1. 含ハロゲン樹脂に対し、その 1 0 0 重量部 当り、
 - (a) ハイドロタルサイト類 0.01~10重量が、
- (b) 亜鉛化合物 0.01~5重量部、
 - (c) 水酸化マグネシウム 0.0 1 ~ 5 重量部 及び
 - (d) β ジケトン化合物及び/又はホスファ イト化合物 0.01~5 重量部

を配合させたことを特徴とする安定化された含ハ ロゲン樹脂組成物。

- 2. 該水酸化マグネシウムは、平均2次粒子径が2μm 以下であり且つ比表面積が1.5 m²/g 以上のものである特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。
 - 3. 駭ハイドロタルサイト類は、下記式(1)

M** A L (OH) A X N + m H 10

(I)

但し式中 M⁺¹ はMgまたはMgとZnの固格 体であり、

- A^{a-} は n 価のアニオンの **1 種以上を** 示し、
- x は 0.2 ≤ × < 0.5 を 構足する正の数

で表わされる特許請求の範囲第1項記載の歯脂組 成物。

- 4. 該ハイドロタルサイト類は、前記一般式
 (1) で要わされているハイドロタルサイト類を
 (200~300℃の温度で)加熱処理して実質
 的に脱結晶水したものである特許請求の範囲第3
 項記載の樹脂組成物。
- 5. 該β-ジケトン化合物は、ステロイルペン ゾイルメタンである特許請求の範囲第1項記載の

樹脂組成物。

6. 該ホスフアイト化合物は、ビスフェノール AテトラC 12-10 アルキルジホスフアイトである 特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は安定化された含ハロゲン樹脂組成物に関する。更に詳しくは、含ハロゲン樹脂に、ハイドロタルサイト類、亜鉛化合物、水酸化マグネシウム、βージケトン化合物及び/又はホスファイト化合物を配合させてなる、初期着色が抑制され、透明性が高く、熱安定性に優れた含ハロゲン樹脂組成物に関する。

[従来技術の問題点並びにその対策]

含ハロゲン樹脂は熱、光に対して不安定で、特に加熱溶融成形を行う際に、ハロゲン化水素の発生を伴う分解が起こる。そのため、樹脂が着色したり、機械的強度が低下する等の不利益を生じる。かかる不利益を解決するために、熱加工前に、必ずCd、Sn、Pb、Ca、Ba又はZn等の金

欠点がある。その改良法として、ハイドロタルサイト類に亜鉛化合物とβ-ジケトン化合物を併用する提案(特開昭 5 7 - 8 0 4 4 4 9 公報及び特開昭 6 1 - 1 7 4 2 7 0 9 公報 8 照)がなされ、この提案により含ハロゲン樹脂の初期着色は改善された。

[発明が解決しようとする問題点]

 属の化合物が安定剤として、含ハロゲン樹脂に抵加され、その目的を果して来た。

しかしながら、近年、Cd、Pb、Baの化合物の存性が社会的問題になりつつあり、特に、CdとPbの化合物はそれらの使用が殆んど禁止されているか、或いは、極めて限定された分野に限つて使用が許可されているに過ぎない。また、Snの化合物も、毒性の点で、添加量が制限されているとともに、高価である欠点がある。

一方 C a 及び Z n の化合物は、 毒性も極めて少く、 安価である利点があるが、 これらは、 透明性、 熱安定性の 改善効果が少いという欠点がある。 以上の様な背景にあつて、 本発明者等が提案したハイドロタルサイト 類を主成分とする安定 利を樹脂に添加すると (特公昭 5 8 - 4 6 1 4 6 号公報を 照) 得られた樹脂組成物は毒性も極めて少く、 透明性、 熱安定性にも優れている。 そのため、多くの用途分野で注目され使用が拡大しつつある。

しかし、ハイドロタルサイト類は、含ハロゲン 系樹脂に添加されると樹脂を赤色系に着色させる

高価であるβージケトン化合物の添加量を可及的 に少く抑えることが望ましい。

[問題を解決するための手段]

お品水処理したハイドロタルサイト類を含ハロゲン制脂に安定剤として使用するに際し、その初化で安定剤として使用するに際し、を動化して使用するに際し、亜鉛化の物と、βージケトンとを併用した場合におけるのかと、βージケトンとを併用した場合におけるのでは、大口タルサイト類が本来有する無要性、透明性の利息をでするとにより解決出来ることにより解決出来るとというというないは、いかはな水酸化マグネシウムの配合は、明性の利息をいかするととのであるとというというというというというにもほとんど悪影響を及ぼすことならには、ではいいのでは、いいのでは、いいのでは、いいのでは、いいのでは、いいのでは、いいのでは、いいのでは、いいのでは、いいのでは、いいのでは、いいのでは、いいのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、いいのでは、ないのでは、いいのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、いいのでは、いいのでは、ないのでは、いいのでは、ないのでは、いいのでは、ないのでは、いいのでは、ないのでは、ないのでは、いいのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないいのでは、ない

加えて8-ジケトン化合物と同じ作用をホスファイト化合物も有していることが見出された。

かくして本発明によれば、上記知見に基いて到 連されたものであつて、

含ハロゲン樹脂に対し、その100重量部当り、

- (a) ハイドロタルサイト類 0.01~10重 量部、
- (b) 亞鉛化合物 0.01~5 重量部、
- (c) 水酸化マグネシウム 0.0 l ~ 5 重量部 及び
- (d) β-ジケトン化合物及び/又はホスファ イト化合物 0.0 1~5 重番部

を配合させたことを特徴とする安定化された含ハ ロゲン樹脂組成物が提供される。

か」る本発明の樹脂組成物は、医療機器、食品包装、食品容器等の極めて高水準の安定性が要求される分野から、自動車部品、雑貨等の余り無確性が要求されない分野に至る極めて広い分野に被つて利用出来る特徴と利点を有している。

さらに本発明の樹脂組成物は初期着色が少なく、 透明性及び熱安定性が優れている。 従つて本発明 の樹脂組成物は、医像機器、食品容器、食品包装、 本発明の樹脂組成物における含ハロゲン樹脂としては、ハロゲン含有単量体の単独重合体又は共 重合体及び重合体のハロゲン化物等を挙げること ができる。このような含ハロゲン樹脂としては、

フィルム、化粧品容器の材料として特に優れてい

ができる。このような含ハロゲン関脳としては、 塩化ビニル重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重 合体、塩化ビニリデン重合体もしくは共重合体、 後塩素化塩化ビニル重合体及び塩素化ポリエチレ ン乃至は塩素化ポリプロビレンのような塩素化オ レフィン重合体等を例示することができる。

本発明において上記含ハロゲン樹脂に配合されるハイドロタルサイト類は下記式(1)

 $M_{X}^{+r} = M_{X}^{+r} + M_{X}^{-r} + M_{$

但し式中 M⁺¹ はMgまたはMgと2nの固存 体であり、

> Aⁿ は n 価のアニオンの l 種以上を 示し、

- x は 0 < x < 0.5 を 横足する正 の数
- m は 0 ≤ 1 ≤ 1 を 横足する正の 数

で表わされるハイドロタルサイト及びこれで類似 の結晶構造を有する化合物である。

上記一般式のハイドロタルサイトにおいて、 A^{*-} の n 価のアニオンとしては、 $C10.^{-}$ 、 $CH_{1}C00^{-}$ または $C0.^{+}$ などが挙げられる。また xは 0.2 $\leq \times \leq 0.5$ 、特に $0.3 \leq \times \leq 0.4$ を満足する正の数であるのが好ましい。

上記式のハイドロタルサイトは、目的とする初期着色の一層の低減と透明性の実現のため及び約200℃以上における加工成形時の発泡を防止するために、約200~300℃の温度で約数時間~拾数時間加熱して結晶水を殆んど除去したものを用いるのが好ましい。すなわち結晶水が除去されたものは上記式においてmが0の場合に相当する。

本発明で用いるハイドロタルサイト類は、結晶

が比較的よく発達し、かつ凝集の少ない物を用いることが好ましい。結晶の大きさは例えばBET 比要面積で代設させると、約10~30㎡/gの 範囲が好ましく、2次粒子径は、約2μm 以下、 好ましくは、1μm以下であるものが好適である。

本発明で用いるハイドロタルサイト類は、公知の方法、例えば、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭47-32198号公報または特公昭56-29893号公報にた方法により製造することができる。一方ハイドロタルサイト類は樹脂中での分散性をしてするために、アニオンス界面活性が、シランプリング剤、チタネートカップリング剤、アンマイト等で、その結晶表面を被疑して用いることが好ましい。上記ハイドロタルサイト類の配合量は、カードの重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは、0.1~5重量部、特に好ましくは、0.2~2重量部である。

本発明で用いる水酸化マグネシウムは、結晶が

小さく、且つ、2次粒子が小さいことが、熱安定性の改善性、透明性のために望まれる。結晶の大きさは、BET比変面積で代表させると、15m²/g 以上、特に好ましくは、20m²/g 以上である。平均2次粒子径としては、2μm以下、好に好ましくは、1μm以下、特に好ましくは、0.5μm以下である。水酸化マグネシウムの樹脂中での分散性を改善するために、前記ハイドロタルサイト類用の表面処理剤を同様に用いることが好ましい。

上記水酸化マグネシウムの配合量は、含ハロゲン制脂 1 0 0 重量部に対して 0 .0 1 ~ 5 重量部、好ましくは、0 .0 5 ~ 1 重量部、特に好ましくは、0 .1 ~ 0 .5 重量部である。

本発明で用いる亜鉛化合物としては、下記有機 酸の亜鉛塩が好ましく使用される。有機酸の具体 的な例としては酢酸、プロピオン酸、醋酸、杏草 酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ネオ デカン酸、 2 ーエチルヘキシル酸、ベラルゴン酸、 カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデ カン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソステ アリン酸、ステアリン酸、1.2-ヒドロキシス テアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸、安息香酸、 モノクロル安息香酸、p-tertープチル安息 香酸、ジメチルヒドロキシ安息香酸、3.5 ージ tertープチルー4-ヒドロキシ安息香酸、ト ルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、 クミン酸、n-プロピル安息香酸、アミノ安息香 酸、N.Nージメチル安息香酸、アセトキシ安息 香酸、サリチル安息香酸、p-tert-オクチ ルサリチル酸、オレイン酸、エライジン酸、リノ - ル酸、リノレン酸、チオグリコール酸、メルカ プトプロピオン酸、オクチルメルカプトプロピオ ン酸などの1価カルポン酸、シュウ酸、マロン酸、 コハク酸、グルタン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 スペリン醇、アゼライン酸、セパチン酸、フタル 他、イソフタル酸、テレフタル酸、オキシフタル 酸、クロルフタル酸、アミノフタル酸、マレイン 酸、フマール酸、シトラコン酸、メタコン酸、イ タコン酸、アコニット酸、チオジプロピオン酸な との2価カルポン酸のモノエステルまたはモノア

マイド化合物、ヘミメリット酸、トリメリット酸、 メロフアン酸、ピロメリット酸、メリット酸等の 三価または四個カルポン酸のジまたはトリエステ ル化合物などを挙げることができる。上記亜鉛の 有機酸塩の他に酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、炭酸 亜鉛などの無機亜鉛化合物も用いることができる。

これら亜鉛化合物の使用量は、含ハロゲン樹脂 100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~1重量部、特に好ましくは0. 1~0.5重量部である。

本発明で用いるβ-ジケトン化合物としては、 下記式(2)

R 1-C O - C H R 1-C O - R 1 (2)

式中、R. およびR。は同一または異なつてもよく、30個までの炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキルまたはアルケニル基、7ないし36個の炭素原子を有するアルキル基または14個よりも少ない炭素原子を有す

るアリールまたは脂環式基(脂環式基が場合によつては炭素 - 炭素二重結合を含むことが 可能であり、いずれか一方は水素原子であり 得る)、

R. は水素原子、30個までの炭素原子のアルキルまたはアルケニル基を表す。

で表される化合物である。

このような、 タージケトン化合物の具体例としては、 例えばデヒドロ酢酸、 デヒドロプロピオニル酢酸、 デヒドロペンゾイル酢酸、 ツクロヘキサンー1 、 3 ージオン、 2 ーレンピスシクロヘキサンー1 、 3 ージオン、 2 ーペンジルンクロヘキサンー1 、 3 ージオン、 アセチルテトラロン、 パルミトイルテトラロン、 ステアロイルテトラロン、 ペンゾイルテトラロン、 2 ーアセチルシクロヘキサノン、 2 ーペンゾイルシノコー 、3 ージオン、 パンゾイルーロークロルペンゾイルメタン、 ピス (4 ーメチルペンゾイル) メタン、 ピス (2 ーヒドロキンペンゾイル) メタン、 ピス (2 ーヒドロキンペンゾイル)

ン、ベンゾイルアセチルメタン、トリベンゾイル メタン、ジアセチルベンソイルメタン、ステアロ イル・ペンソイルメタン、パルミトイル・ペンゾ イルメタン、ジベンゾイルメタン、4-メトキシ ペンゾイル・ベンゾイルメタン、ビス (4 - クロ ルベンゾイル) メタン、ピス (3, 4ーメチレン ジオキシベンソイル) メタン、ベンゾイル・アセ チル・オクチルメタン、ペンゾイル・アセチル・ フエニルメタン、ステアロイルー4-メトキシベ ンゾイルメタン、ビス (4- モーブチルペンゾイ ル) メタン、ベンゾイル・アセチル・エチルメタ ン、ペンソイル・トリフルオル・アセチルメタン、 ジアセチルメタン、ブタノイル・アセチルメタン、 ヘプタノイル・アセチルメタン、トリアセチルメ タン、ジステアロイルメタン、ステアロイル・ア セチルメタン、パルミトイル・アセチルメタン、 ラウロイル・アセチルメタン、ペンゾイル・ホル ミルメタン、アセチル・ホルミル・メチルメタン、 ベンゾイル・フエニルアセチルメタン、ビス(シ クロヘキサノイル)メタン等を挙げることができ

る。又、これらβージケトン化合物の金属塩例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、パリウム、亜鉛、ジルコニウム、偶、アルミニウム等の金属の塩を用いることができる。

上記βージケトン化合物の中で特に好ましいの はステアロイル・ペンゾイルメタン、ジペンゾイ ルメタンである。

本発明において使用するホスファイト化合物は、 下記式(3)

但し式中R。、R。及びR。は、互いに同一または異なり炭素原子1~20個を有するアルキル基または炭素原子6~14個のアリール基を示す、

で扱わされる化合物(モノホスフアイト)、上記 式 (3)における2つの置換基が環を形成した化

合物及び配換基が分子間結合したオリゴマー構造 の化合物(オリゴホスフアイト)である。

その具体的な例としては、例えばトリフェニル ホスフアイト、トリスノニルフエニルホスフアイ ト、トリス (o - シクロヘキシルフエニル) ホス フアイト、トリス(p-ノニルフェニル)ホスフ アイト、トリ (モノノニル/ジノニルフエニル) ホスフアイト、フエニルーp-ノニルフエニルホ スフアイト、トリス(2,4-ジェ-ブチルフェ ニル) ホスフアイト等のトリアリールホスフアイ ト類;イソオクチルジフエニルホスフアイト、イ ソデシルジフエニルホスフアイト、ラウリルジフ エニルホスフアイト、フェニルジイソデシルホス ファイト、フエニルジラウリルホスファイト等の アルキルアリールホスフアイト類;トリイソオク チルホスフアイト、トリイソデシルホスフアイト、 トリラウリルホスフアイト、トリオレイルホスフ アイト等のトリアルキルホスフアイト類:ビスフ エノールAテトラCュュ-ュョ アルキルジホスフアイ ト () A A A A K 1 5 0 0 ") 、 ジステア

リルペンタエリスリトールジホスフアイト、2ーt-ブチルーα (3-t・ブチルー4-ヒドロキシフエニル) ロークメニルビス (ローノニルフエニル) ホスフアイト、ジイソデシルペンタエリスリトルジホスフアイト、ジノニルフエニルペンタエリスリトルジホスフアイト等のオリゴホスフアイト類などを挙げることができる。

上記ホスフアイト化合物の中で、ビスフェノールA テトラ C 11-1。 アルキルジホスフアイト、トリイソデシルホスフアイト及びフェニルジイソデシルホスフアイトが好ましくとりわけピスフェノール A テトラ C 11-1。 アルキルジホスフアイトが特に好ましい。

前記したβージケトン化合物及び/又はホスァ アイト化合物は、合ハロゲン樹脂 1 0 0 重量部当 り 0 - 0 1 ~ 5 重量部、好ましくは 0 - 0 5 ~ 1 重量部の割合で配合される。

本発明合ハロゲン樹脂は、上配各成分以外に、 含ハロゲン樹脂に通常使用される他の各種鉱加剤 も含有させることができる。

このような他の藍加剤の例としては、例えば、 Ca、Mg、Baと2-エチルヘキソイン酸、ラ ウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステア リン酸、ヒドロキシステアリン酸、リノール酸、 ベヘン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リシ ノール酸等の脂肪酸との金属石けん類熟安定剂、 前記脂肪酸のCa/Zn系、Ba/Zn系などの 如き複合金属石けん類熱安定剤、例えばエポキシ 化大豆油、エポキシ化アマニ油脂肪酸ブチル、エ ポキシ化アマニ祖、エポキシ化1,2-ポリブタ ジェン、ビスフェノール 4 - ジグリシジルエーテ ル、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル、3、 4-エポキシシクロヘキサンカルポキシレート等 の如きエポキシ化合物系熱安定剤、例えば、ペン タエリスリトール、マンニトール、キシリトール、 ソルビトール、グリセリン、トリメチロールプロ パン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアル コール、ソルビタンモノラウレート等のポロオー ル系熱安定剤、例えば、ブタンジオールβ-アミ ノクロトン酸エステル、N~アセチルグルタミン

酸、N-アセチルメチオニン等のアミノカルポン 離系熟安定剤、例えば、ジラウリルーチオジブロ ピオネート、6-アニリノー1,3,5-トリア ジンー2、 4 - ジチオール等の含イオウ化合物系 熱安定剤、例えば、ジブチルアンチモンメルカブ ト系、ジプチルアンチモンラウレート系、ジブチ ルアンチモンマレエート系、ジーn-オクチルア ンチモンメルカプト系、ジーnーオクチルアンチ モンマレエート系、ジーn-オクチルアンチモン **ラウレート系等の加き有機アンチモン系勲安定剤、** 例えば、尿素、メラミン、α-フエニルインドー ル、ジフエニルチオ尿索、トリス(2-ヒドロキ シエチル)イソシアスレート等の如き合窒素系熱 安定刑等の熱安定剤類:例えば、リン酸トリプチ ル、トリフェニルホスフェート、リン酸トリー2 ーエチルヘキシル等の如きリン酸エステル系可塑 削、フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチル、フタ ル酸ジオクチル、フタル酸ジイソデシル等の如き フタル酸エステル系可塑剤、オレイン酸プチル、 グリセリンモノオレイン酸エステル、ブチルステ

アレート、プチルエポキシステアレート等の如き 脂肪族一塩基酸エステル系可塑剤、ジイソデシル アジペート、アジピン酸ジブチル、アジビン酸ジ - 2 - エチルヘキシル等の如き脂肪族二塩基酸エ ステル系可塑剤、ジェチレングリコールジベンゾ エートの如き二価アルコールエステル系可塑剤、 アセチルリシノール酸メチルの加きオキシ酸エス テル系可塑剤、塩素化パラフイン系可塑剤、ワツ クス、低分子量ポリスチレン、流動パラフイン等 の如きワックス系可報削等の可塑剤類:例えば、 2. 6-2-lert-7+n-p-2-1-n. 2.5-ジーteェt・ブチルハイドロキノン、 2. 21 - メチレンービス (4 - メチルー6tertープチルフエノール)、テトラキス (2, 4-ジーtert-ブチルフエニール)、 4 . 4′ - ビスフエニレンジホスホナイト、4 . 4' - チオピスー(6 - tert-ブチルフェノ -ル)、4、4′-チオピス~ (6-tert~ ブチルーm - クレゾール)、オクタデシルー3-(3', 5'-ジーヒert-ブチルー4'-ヒ ...

ドロャジフェノール) プロピオネートの如き酸化 防止剤:例えば、2ーヒドロキシー4ーオクトキ シベンゾフェノン、2-(2′~ヒドロキシ-5 - メチルフエニル) ペンゾトリアゾール、エチル - 2 - シアノー 3 . 3 - ジーフエニルアクリレー トの如き紫外線吸収剤類:例えば、ポリエチレン オキシド、カーポワツクス、ベンタエリスリツト モノステアレート、ソルビタンモノバルミテート、 硫酸化オレイン酸の如き帯電防止剤類;例えば、 ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ブ チルステアレート、ポリエチレンワックス、パル ミチン数アミド、ステアリルアルコール、エチレ ンビスステアロアミド、グリセロールトリモンタ オート、グリセロールヒドロキシステアレートの 如き滑削類;染色レーキ、合成染料、無機飼料の 如き着色剤類: MBS、ABS、アクリル系ポリ マー、繊維状水酸化マグネシウムの如き衝撃性改 質剤類:等を挙げることができる。

このような新加剤の配合量は、適宜に選択できるが、例えば、合ハロゲン樹脂100重量部に対

して0.01~10重量部の熱安定剤類、1~70重量部の可塑剤類、0.01~2重量部の酸化防止剤類、0.01~3重量部の紫外線吸収剤類、0.01~2重量部の帯電防止剤類、0.1~5重量部の滑剤類、0.1~2重量部の潜色剤類、1~20重量部の衝撃性改質剤剤の如き配合量を例示することができる。

本発明による上記樹脂組成物の製造における、 含ハロゲン樹脂に醇融配合物を配合する手段自体 にはとくべつな制約は無く、リボンブレンダー、 高速ミキサー、ニーダー、ペレタイザー、押出機 のような常用の手段が用いられる。

本発明において、BET比表面積、2次粒子径は、以下の測定法により測定された値である。

BET比赛面被:

窒素吸着法により3点プロット法で求める。た だしN。の分子吸着面積は、16.2人*として 計算した。また各測定試料はあらかじめ100℃ で30分間真空で特気処理した後、窒素の吸着等 温線を測定した。

2 次粒子径:

試料 0.7gを100mg ビーカーに入れ、脱イオン水 70mgを徐々に加えてよく分散させる。次いで超音波ホモジナイザーを用いて、3分間分散処理をする。この後、直ちにその1部を採り、 LEEDS & NORTHROP INSTRUMENTS 社製マイクロトラック粒度分析計を用いて測定する。

以下実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。

実施例1~5

次に示す配合比でポリ塩化ビニルと他の抵加利を、ヘキシエルミキサーで均一に混合後、単軸押出機を用いて、200℃で存験延練した。その後、ブレス成型機を用い厚さ3mmのシートを、200℃、圧力200kg/cm²、で5分間プレス成形してテストビースを作成した。

配合

ポリ塩化ビニル		
(平均分子量1000)	100 1	重量部
ハイドロタルサイト類	0.1	,
ステアリン酸亜鉛(亜鉛化合物)	0.2	,
ステアロイルベンゾイルメタン		
(β-ジケトン類)	0.2	*
M B S (衝擊強度改良剂)	4.0	#
エポキシ化大豆油	2.0	4
带剌	2.0	•
加工助剤	1.0	•
水酸化マグネシウム	変 量	

但し、ここで用いたハイドロタルサイト類は、 予め 1 重量%のステアリン酸で表面処理した後 2 4 0 ℃で 4 時間加熱処理された。次の組成

Mgs. s.Zns. 1sAls. 2s(OH)2(Cl2)0. 17・0.05H20の物を用いた。

水酸化マグネシウムはすべて、1 重量%のオレイン酸で表面処理した物で且つ第1表に示すBE T比表面標と平均2次粒子径の物を用いた。 テストピースについて、目視で初期着色性、全 光線透過率で透明性、2 1 0 ℃のオープンに入れ 黒化するまでの時間を黙安定時間として、それぞ れ測定した。それらの結果を第1 衷に示す。

比較例1~3

実施例1において、水酸化マグネシウムとして、 第1表に示す、BET比表面積及び平均2次粒子 径を示し、実施例1と同様1重量%のオレイン酸 で表面処理した物を用いる以外は、同様に行つた。 その結果を第1表に示す。

比較例 4

実施例1において、水酸化マグネシウムを配合 しない以外は、同様に行つた。その結果を第1表 に示す。

夹施例 6

実施例 2 において、ステアロイルベンゾイルメ タン (β - ジケトン類) の代りに、ピスフエノー ルAテトラ C _{1 = -1 =} アルキルジホスフアイト (ア デカアーガス社製: MARK 1500) を用いる 以外は、同様に行つた。その結果を第1表に示す。

特開平3-157437 (8)

実施例?

実施例 2 において、ハイドロタルサイト類として、予め 1 重量%のペーター (3、4 ーエポキシヘキシル) エチルトリメトキシシランで表面処理した 2 5 0 ℃で 8 時間加熱処理された。次の組成

の物を用いた以外は、同様に行つた。その結果を 第1妻に示す。

Mgs. 70Als. 30(OH) 1(CO3) 0. 15

灾施例8

実施例2において、ハイドロタルサイト類として、 1 重量%のラウリン酸で装面処理した、次の組成

Mga.aoZno.ioAlo.so(OH);(CO₃)。i,·0.55H₂O の物を用いた以外は、同様に行つた。その結果を 第1要に示す。

	木酸化	木酸化マグネシウ	7 4	Ŧ	ストピースの物性	
医	BT 子拼矩	平均2次44名2次	配合量	初期	お明存みをおおり	熱安定性
	ਭ 🧢 🛭	- 🗒	(重量部)	ן נו	(*) (%)	(&)
※ 結倒 一	25	0.3	0.1	着色なし	78	25
2		•	0.5		74	30
<u>ო</u>	٠	•	0.5	*	7.1	45
4	17	0.4	0.2	2	74	56
2	30	0.5	0.2	2-	75	32
比較例 1	10	1.0	0.2	Ŀ	70	13
63	09	8.5	0.5	黄	29	24
რ	g	61	0.2	寅	28	17
4	'	1	0	雑色なし	79	55
奥施6916	25	0.3	0.5	*	77	39
7	25	0.3	0.2	Ł	72	32
∞	52	0.3	0.2	×	20	34

-346-

STAHILIZED HALOGEN-CONTAINING RESIN COMPOSITION

[Anteika-sareta Gan-Harogen Jushi Soseibutsu]

Tsutomu Nosu, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE Washington, D.C. March 2004

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : JP

Document No. : H3-157437

Document Type : A

<u>Language</u> : Japanese

<u>Inventor</u> : Tsutomu Nosu, Shigeo Miyata

<u>Applicant</u>: Kyowa Chem. Ind. Co., Ltd.

: C08L 27/00, C08K 3/10, C08K 5/07,

C08K 5/52

<u>Application Date</u>: November 16, 1989

<u>Publication Date</u> : July 5, 1991

<u>Foreign Language Title</u>: Anteika-sareta Gan-Harogen Jushi

Soseibutsu

English Title : STABILIZED HALOGEN-CONTAINING RESIN

COMPOSITION

SPECIFICATION

- Title of the Invention
 STABILIZED HALOGEN-CONTAINING RESIN COMPOSITION
 Claims
- 1. A stabilized halogen-containing resin compound, characterized in that:
 - (a) 0.01-10 parts by weight hydrotalcite,
 - (b) 0.01-5 parts by weight zinc compound,
 - (c) 0.01-5 parts by weight magnesium hydroxide, and
- (d) 0.01-5 parts by weight β -diketone compound and/or phosphite compound are blended per 100 parts by weight halogen-containing resin.
- 2. The resin composition recited in Claim 1, wherein the magnesium hydroxide has $\leq 2\mu m$ average secondary particle size and $\geq 15m^2/g$ specific surface area.
- 3. The resin composition recited in Claim 1, wherein the hydrotalcite is represented by formula (1) below:

$M_{x}^{+r}A \operatorname{Lx}(OH)_{x}A_{x/B}^{\frac{n}{n-1}} \operatorname{mH}_{t}O \tag{1}$

where, m^{+2} is Mg or solid solution of Mg and Zn, $A^{n^-} \text{ indicates one or more } n\text{-valent anions,}$ $x \text{ is a positive number satisfying } 0.2 \le x < 0.5,$ and

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

n is a positive number satisfying 0 < m < 1.

- 4. The resin composition recited in Claim 3, wherein the hydrotalcite is made by heat treating (at a temperature of 200-300°C) a hydrotalcite represented by said general formula (1) and substantially removing water of crystallization.
- 5. The resin composition recited in Claim 1, wherein the $\beta\text{-diketone}$ compound is $$\underline{/2}$$ stearoylbenzoylmethane.
- 6. The resin composition recited in Claim 1, wherein the phosphite compound is bisphenol A tetra- C_{12-15} alkyl diphosphite.
- 3. Detailed Explanation of the Invention [Field of Use in the Industry]

The present invention relates to a stabilized halogen-containing resin composition. More specifically, it relates to a halogen-containing resin composition made by blending hydrotalcite, zinc compound, magnesium hydroxide, and β -diketone compound and/or phosphite compound in a halogen-containing resin, and having suppressed initial discoloration, high transparency, and excellent thermal stability.

[Problems of the Prior Art and Measures for Same]

Halogen-containing resins are unstable against heat and light, and decomposition accompanied by generation of

halogenated hydrogen occurs particularly when performing hot melt molding. Therefore, disadvantages arise, such as discoloration of the resin and lowering of mechanical strength. In order to solve such disadvantages, it was necessary to add a metal compound such as Cd, Sn, Pb, Ca, Ba or Zn as a stabilizer to the halogen-containing resin before heat processing, whereby that purpose was served.

However, recently, the toxicity of Cd, Pb, and Ba compounds is more and more becoming a social problem, and in particular, the use of Cd and Pb compounds is nearly prohibited, or their use is only allowed in extremely limited fields. Also, regarding Sn compounds as well, the quantity of addition is restricted on account of toxicity, and in addition, there is a drawback that they are expensive.

On the other hand, Ca and Zn compounds have advantages that there is extremely little toxicity and they are inexpensive, but these have a drawback that they have little transparency or effect of improving thermal stability. Given the above background, when stabilizers consisting mainly of hydrotalcites are added to resins, which was proposed by the present inventors (see publication of Japanese Examined Patent S58-46146), the obtained resin compositions have extremely little toxicity and they also have excellent transparency and thermal stability.

Therefore, they are attracting attention in many fields of application and their use is expanding.

However, hydrotalcites have a drawback that they give a red discoloration when added to halogen-containing resins. As a method for improving that, a proposal was made to combine zinc compounds and β -diketone compounds to hydrotalcites (see publication of Japanese Unexamined Patent S57-80444 and publication of Japanese Unexamined Patent S61-174270), and the initial discoloration of halogen-containing resins was improved by this proposal.

[Problems the Invention Attempts to Solve]

However, with this method of improvement, there was caused a problem that the excellent thermal stability inherent in hydrotalcites now was reduced considerably. The trend of this reduction of thermal stability is remarkable when using hydrotalcites from which the water of crystallization was removed by heating at about 200-300°C, which is effective for reducing the initial discoloration of the hydrotalcites and for reducing or eliminating the problem of bubbling at processing and molding temperatures of 200°C or higher. This trend is more remarkable as the quantity of addition of zinc compounds is increased, which is effective for further reducing the initial discoloration. On the other hand, the β -diketone compounds which are combined with these zinc compounds are expensive.

Accordingly, it is desirable to increase the quantity of addition of zinc compounds which are inexpensive and to keep the quantity of expensive β -diketone compounds to the minimum extent possible.

[Means for Solving the Problems]

It was discovered that when hydrotalcites, and particularly hydrotalcites treated by heating to remove the water of crystallization, are used as stabilizers in halogen-containing resins, the decrease of inherent thermal stability of hydrotalcites when zinc compounds and β -diketones are combined for the purpose of solving the drawback of initial discoloration, can be solved by blending microcrystalline, highly disperse magnesium hydroxide. It was learned that such blending of magnesium hydroxide can markedly improve the problematic decrease of thermal stability while being able to nearly maintain the inherent non-toxicity and transparency of hydrotalcites, and almost without adversely influencing the initial discoloration preventing ability of the zinc compounds and β -diketones.

In addition, it was discovered that phosphite compounds also have the same action as β -diketone compounds. /3

Thus, according to the present invention, which was arrived at based on the above knowledge, a stabilized halogen-containing composition, characterized in that:

(a) 0.01-10 parts by weight hydrotalcite,

- (b) 0.01-5 parts by weight zinc compound,
- (c) 0.01-5 parts by weight magnesium hydroxide, and
- (d) 0.01-5 parts by weight β -diketone compound and/or phosphite compound are blended per 100 parts by weight halogen-containing resin, is provided.

Such resin compositions of the present invention have the characteristics and advantages that they can be utilized across an extremely wide range of fields, from fields requiring an extremely high level of stability, such as medical devices, food packaging, and food containers, to fields not so much requiring non-toxicity, such as automotive parts and miscellaneous goods.

Furthermore, the resin compositions of the present invention have little initial discoloration and excellent transparency and thermal stability. Accordingly, the resin compositions of the present invention are particularly excellent as materials for medical devices, food containers, food packaging, film, and cosmetic containers.

As halogen-containing resins in the resin compositions of the present invention, simple polymers or copolymers of halogen-containing monomers and halogenates of polymers, and the like, can be mentioned. As such halogen-containing resins, vinyl chloride polymer, vinyl chloride/vinyl acetate copolymer, vinylidene chloride polymer or copolymer, post-

chlorinated vinyl chloride polymer, and chlorinated olefin polymers such as chlorinated polyethylene or chlorinated polypropylene, and the like, can be listed as examples.

The hydrotalcites blended in the above halogencontaining resins of the present invention are hydrotalcites represented by formula (1) below:

$M_{1}^{\uparrow \uparrow} A \, E_X(OR)_1 A_{X/0}^{\sharp \uparrow} \cdot m \, H_1O$ (1)

where, m^{+2} is Mg or solid solution of Mg and Zn, $A^{n^{-}}$ indicates one or more n-valent anions, x is a positive number satisfying 0 < x < 0.5 {Claim 3 had $0.2 \le x < 0.5$ }, and $m \text{ is a positive number satisfying } 0 \le 1 \le 1$ {Claim 3 had 0 < m < 1},

and compounds having similar crystalline structures as this.

As n-valent anions A^{n-} in the hydrotalcites of the above general formula, ClO_4^- , CH_3COO^- or CO_3^{2-} , and the like, can be mentioned. Also, it is preferable that x be a positive number satisfying $0.2 \le x \le 0.5$, and particularly $0.3 \le x \le 0.4$.

As for the hydrotalcites in the above formula, in order to further reduce the initial discoloration and realize transparency, which are the aims, and in order to prevent bubbling when processing and molding at about 200°C or higher, it is preferable to use those having almost removed the water of crystallization by heating for about several

hours to ten hours at a temperature of about 200-300 °C. That is, those having removed the water of crystallization correspond to when m=0 in the above formula.

For the hydrotalcites used in the present invention, it is preferable to use those having comparatively well-developed crystals and having little cohesion. The crystal size, for example when represented by BET specific surface area, is preferably in a range of about $10-30\text{m}^2/\text{g}$, and the secondary particle size is suitably about $2\mu\text{m}$ or smaller, and preferably $1\mu\text{m}$ or smaller.

The hydrotalcites used in the present invention can be prepared by well-known methods, for example, by methods shown in publication of Japanese Examined Patent S46-2280, publication of Japanese Examined Patent S50-30039, publication of Japanese Examined Patent S47-32198 or publication of Japanese Examined Patent S56-29893. On the other hand, in order to improve the dispersivity in resins, it is preferable to use hydrotalcites having the crystal surface coated with anionic surfactants, silane coupling agents, titanate coupling agents, aluminum coupling agents, acid phosphites, or the like. The quantity of mixture of the above hydrotalcites is 0.01-10 parts by weight, preferably 0.1-5 parts by weight, and especially preferably 0.2-2 parts by weight, per 100 parts by weight halogencontaining resin.

As for the magnesium hydroxide used in the present invention, it is desirable for the sake of thermal /4 stability and transparency that there be few crystals and small secondary particle size. The crystal size, for example when represented by BET specific surface area, is $15\text{m}^2/\text{g}$ or more, and especially preferably $20\text{m}^2/\text{g}$ or higher. The average secondary particle size is 2µm or smaller, preferably 1µm or smaller, and especially preferably 0.5µm or smaller. In order to improve the dispersivity of the magnesium hydroxide in resins, it is preferable to use the same kinds of surface treating agents as the aforementioned hydrotalcites.

The quantity of mixture of magnesium hydroxide is 0.01-5 parts by weight, preferably 0.05-1 parts by weight, and especially preferably 0.1-0.5 parts by weight, per 100 parts by weight halogen-containing resin.

As the zinc compounds used in the present invention, zinc salts of the organic acids noted below are preferably used. As concrete examples of organic acids, univalent carboxylic acids such as acetic acid, propionic acid, lactic acid, valeric acid, caproic acid, enantic acid, caprylic acid, neodecanoic acid, 2-ethylhexylic acid, pelargonic acid, capric acid, undecanoic acid, lauric acid, tridecanoic acid, myristic acid, palmitic acid, isostearic acid, stearic acid, 1,2-hydroxystearic acid, behenic acid, montanic acid,

benzoic acid, monochlorbenzoic acid, p-tert-butylbenzoic acid, dimethylhydroxybenzoic acid, 3,5-di-tert-butyl-4hydroxybenzoic acid, toluylic acid, dimethylbenzoic acid, ethylbenzoic acid, cumic acid, n-propylbenzoic acid, aminobenzoic acid, N,N-dimethylbenzoic acid, acetoxybenzoic acid, salicylbenzoic {sic} acid, p-tert-octylsalicylic acid, oleic acid, elaidic acid, linolic acid, linoleic acid, thioglycolic acid, mercaptopropionic acid, and octylmercaptopropionic acid; monoester or monoamide compounds of divalent carboxylic acids such as oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutanic acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, oxyphthalic acid, chlorphthalic acid, aminophthalic acid, maleic acid, fumaric acid, citraconic acid, methaconic acid, itaconic acid, aconitic acid, and thiodipropionic acid; and di- or tri-ester compounds of trivalent or tetravalent carboxylic acids such as hemimellitic acid, trimellitic acid, mellophanic acid, pyromellitic acid, and mellitic acid, and the like, can be mentioned. In addition to the above organic acid salts of zinc, inorganic zinc compounds such as zinc oxide, basic zinc carbonate, and zinc carbonate also can be used.

The quantity of use of these zinc compounds is 0.01-5 parts by weight, preferably 0.05-1 parts by weight, and

especially preferably 0.1-0.5 parts by weight, per 100 parts by weight halogen-containing resin.

The β -diketone compounds used in the present invention are compounds represented by formula (2) below:

$R_{1}-CO-CHR_{2}-CO-R_{3}$ (2)

where, R_1 and R_3 may be the same or different and represent linear or branched alkyl or alkenyl groups having up to 30 carbon atoms, alkyl groups having 7 to 36 carbon atoms, or aryl or alicyclic groups having less than 14 carbon atoms (alicyclic groups, according to the case, can include carbon-carbon double bonds, and either one can be a hydrogen atom), and R_2 represents a hydrogen atom or an alkyl or alkenyl group having up to 30 carbon atoms.

As concrete examples of β-diketone compounds, for example, dehydroacetic acid, dehydropropionylacetic acid, dehydrobenzoylacetic acid, cyclohexane-1,3-dione, dimedone, 2,2'-methylene-bis-cyclohexane-1,3-dione, 2-benzylcyclohexane-1,3-dione, acetyltetralone, palmityltetralone, stearoyltetralone, benzoyltetralone, 2-acetylcyclohexanone, 2-benzoylcyclohexanone, 2-acetylcyclohexanone-1,3-dione, benzoyl-p-chlorbenzoylmethane, bis(4-methylbenzoyl)methane, bis(2-hydroxybenzoyl)methane, /5 benzoylacetylmethane, tribenzoylmethane, diacetylbenzoylmethane, stearoyl-benzoylmethane, palmityl-

benzoylmethane, dibenzoylmethane, 4-methoxybenzoylbenzoylmethane, bis(4-chlorbenzoyl)methane, bis(3,4methylenedioxybenzoyl)methane, benzoyl-acetyl-octylmethane, benzoyl-acetyl-phenylmethane, stearoyl-4methoxybenzoylmethane, bis(4-t-butylbenzoyl)methane, benzoyl-acetyl-ethylmethane, benzoyl-trifluoroacetylmethane, diacetylmethane, butanoyl-acetylmethane, heptanoyl-acetylmethane, triacetylmethane, distearoylmethane, stearoyl-acetylmethane, palmitylacetylmethane, lauroyl-acetylmethane, benzoyl-formylmethane, acetyl-formyl-methylmethane, benzoyl-phenylacetylmethane, bis(cyclohexanoyl) methane, and the like, can be mentioned. Also, metal salts of these β -diketone compounds, for example, salts with metals such as lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, barium, zinc, zirconium, tin, aluminum, and the like, can be used.

Particularly preferable among the above β -diketone compounds are stearoyl-benzoylmethane and dibenzoylmethane.

The phosphite compounds used in the present invention are compounds (monophosphites) represented by formula (3) below:

$$P \stackrel{\text{OR}_{\bullet}}{\longrightarrow} \text{OR}_{\bullet} \tag{3}$$

where, R_4 , R_5 , and R_6 are mutually same or different and indicate alkyl groups having 1-20 carbon atoms or aryl groups having 6-14 carbon atoms,

compounds in which two substituents in the above formula (3) form a ring, and compounds having oligomer structures (oligophosphites) in which substituents are bonded intermolecularly.

As concrete examples thereof, for example, triaryl phosphites such as triphenyl phosphite, tris-nonylphenyl phosphite, tris(o-cyclohexylphenyl) phosphite, tris(pnonylphenyl) phosphite, tri(monononyl/dinonylphenyl) phosphite, phenyl-p-nonylphenyl phosphite, and tris(2,4-dit-butylphenyl) phosphite; alkylaryl phosphites such as isooctyldiphenyl phosphite, isodecyldiphenyl phosphite, lauryldiphenyl phosphite, phenyldiisodecyl phosphite, and phenyldilauryl phosphite; trialkyl phosphites such as triisooctyl phosphite, triisodecyl phosphite, trilauryl phosphite, and trioleyl phosphite; oligophosphites such as bisphenol A tetra- C_{12-15} alkyl diphosphite (trade name: "MARK 1500"), distearyl pentaerythritol diphosphite, 2-t-butyl- $\alpha(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)$ p-cumenyl bis(p-nonylphenyl) phosphite, diisodecyl pentaerythritol diphosphite, and dinonylphenyl pentaerythritol phosphite, and the like, can be mentioned.

Among the above phosphite compounds, bisphenol A tetra- C_{12-15} alkyl diphosphite, triisodecyl phosphite, and phenyldiisodecyl phosphite are preferable, and in particular, bisphenol A tetra- C_{12-15} alkyl diphosphite is

especially preferable.

The aforementioned β -diketone compounds and/or phosphite compounds are blended in a proportion of 0.01-5 parts by weight, and preferably 0.05-1 parts by weight, per 100 parts by weight halogen-containing resin.

In addition to each of the above ingredients, the halogen-containing compounds of the present invention can contain various other additives commonly used.

As examples of such other additives, thermal stabilizers such as, for example, metallic soap thermal stabilizers of Ca, Mq, and Ba with fatty acids such as 2ethylhexoic acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, hydroxystearic acid, linolic acid, behenic acid, isostearic acid, oleic acid, and linolic acid, complex metallic soap thermal stabilizers such as Ca/Zn and Ba/Zn systems, for example, epoxidized compound thermal stabilizers such as epoxidized soybean oil, epoxidized linseed oil butyl fatty acid, epoxidized linseed oil, epoxidized 1,2-polybutadiene, bisphenol 4-diglycidyl ether, 3,4-epoxycyclohexylmethyl, and 3,4-epoxycyclohexane carboxylate, for example, polyol thermal stabilizers such as pentaerythritol, mannitol, trimethylol propane, polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, and sorbitan monolaurate, for example, aminocarboxylic thermal stabilizers such as butanediol β -aminocrotonic acid ester, N-acetylglutamic

acid, and N-acetylmethionine, for example, iodine-containing compound thermal stabilizers such as dilaurylthiodipropionate and 6-anilino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol, for example, organic antimony thermal stabilizers such as dibutyl antimony mercapto, dibutyl antimony laurate, dibutyl antimony maleate, di-n-octyl antimony mercapto, di-n-octyl antimony maleate, and di-n-octyl antimony laurate, for example, nitrogen-containing thermal stabilizers such as urea, melamine, α -phenylindole, diphenylthiourea, and tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate; plasticizers such as, for example, phosphoric acid ester plasticizers such as tributyl phosphate, triphenyl phosphate, and tri-2-ethylhexyl phosphate, phthalic acid ester plasticizers such as dimethyl phthalate, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, and diisodecyl phthalate, aliphatic-basic acid ester plasticizers such as butyl oleate, glycerin monooleate ester, butyl stearate, and butyl epoxy stearate, aliphatic dibasic acid ester plasticizers such as diisodecyl adipate, dibutyl adipate, and di-2-ethylhexyl adipate, divalent alcohol ester plasticizers such as diethylene glycol dibenzoate, oxy acid ester plasticizers such as methyl acetylricinoleate, and waxy plasticizers such as chlorinated paraffin plasticizers, wax, low molecular weight polystyrene, and fluid paraffin; antioxidants such as, for example, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, 2,5-di-tert-butyl

hydroguinone, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-tertbutylphenol), tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl), 4,4'bisphenylene diphosphite, 4,4'-thiobis-(6-tert-butylphenyl), 4,4'-thiobis-(6-tert-butyl-m-cresol), and octadecyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenol) propionate; ultraviolet absorption agents such as, for example, 2hydroxy-4-octoxybenzophenone, 2-(2'-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole, and ethyl-2-cyano-3,3-di-phenyl acrylate; antistatic agents such as, for example, polyethylene oxide, carbo wax, pentaerythritol monostearate, sorbitan monopalmitate, and sulfoxidized oleic acid; lubricants such as, for example, calcium stearate, zinc stearate, butyl stearate, polyethylene wax, palmitic acid amide, stearyl alcohol, ethylene-bis-stearoamide, glycerol trimontanate, and glycerol hydroxystearate; colorants such as dye lake, synthetic dyes, and inorganic pigments; impact characteristics improving agents such as MBS, ABS, acrylic polymer, and fibrous magnesium hydroxide, and the like, can be mentioned.

The quantity of mixture of such additives can be selected appropriately, but for example, quantities of mixture such as 0.01-10 parts by weight thermal /7 stabilizers, 1-70 parts by weight plasticizers, 0.01-2 parts by weight antioxidants, 0.01-3 parts by weight ultraviolet absorbing agents, 0.01-2 parts by weight antistatic agents,

0.1-5 parts by weight lubricants, 0.1-2 parts by weight colorants, and 1-20 parts by weight impact characteristics improving agents, per 100 parts by weight halogen-containing resin, can be listed as examples.

For the means for blending dissolved mixtures in halogen-containing resins according to the present invention, there are no special constraints, and commonly means such as ribbon blender, high-speed mixer, kneader, pelletizer, and extruder can be used.

In the present invention, BET specific surface area and secondary particle size are values measured by the following measurement methods.

BET Specific Surface Area:

It is sought by three-point plot method by nitrogen adsorption method. Here, the surface area of adsorption of N_2 molecules was computed as $16.2 \mbox{Å}^2$. Also, for each sample, the nitrogen adsorption isotherm was measured after first treating in a vacuum for 30 minutes at $100\mbox{\,°C}$.

Secondary Particle Size:

0.7g of sample was put into a 100ml beaker, and it was dispersed well by gradually adding 70ml de-ionized water.

Next, it was subjected to dispersion processing for 3 minutes using an ultrasonic homogenizer. After this, 1 part thereof was immediately extracted and was measured using a Microtrack particle size analyzer manufactured by Leeds &

Northrop Instruments.

Below, the present invention is explained in further detail based on working examples.

Working Examples 1-5

Polyvinyl chloride and other additives were mixed uniformly in the mixture ratio shown below using a Henschel mixer, and then this was melt-kneaded at 200°C using a single-shaft extruder. After that, a 3mm-thick sheet was press-shaped for 5 minutes at 200°C under 200kg/cm² pressure, whereby a test piece was fabricated.

Mixture

Polyvinyl chloride

(Average molecular weight 1000)	100 parts by weight
Hydrotalcite	0.1 "
Zinc stearate (Zinc compound)	0.2 "
Steroylbenzoylmethane	
(β-diketone)	0.2 "
MBS (Impact strength improving agent)	4.0 "
Epoxidized soybean oil	2.0 "
Lubricant	2.0 "
Processing adjuvant	1.0 "
Magnesium hydroxide	Variable quantity

However, the hydrotalcite used here was first subjected to surface treatment with 1% by weight stearic acid and then subjected to heat treatment for 4 hours at 240°C, and it had

the following composition:

The magnesium hydroxide used was fully subjected to surface treatment with 1% by weight oleic acid, and had BET specific surface area and average secondary particle size shown in Table 1.

Regarding the test piece, measurements were made respectively concerning initial discoloration by eye, transparency by total light-beam transmittance, and time up to blackening when placed in a 210°C oven as thermal stability time. The results are shown in Table 1.

Comparative Examples 1-3

It was performed in the same manner as in Working Example 1, except that the magnesium hydroxide used had BET specific surface area and average secondary particle size shown in Table 1, and was subjected to surface treatment with 1% by weight oleic acid as in Working Example 1 was used. The results are shown in Table 1.

Comparative Example 4

It was performed in the same manner as in Working

Example 1, except that magnesium hydroxide was not blended.

The results are shown in Table 1.

Working Example 6

It was performed in the same manner as in Working Example 2, except that bisphenol A tetra- C_{12-15} alkyl

diphosphite (manufactured by Adeka Argus: MARK 1500) was used instead of stearoylbenzoylmethane (β -diketone). The results are shown in Table 1.

Working Example 7

It was performed in the same manner as in Working Example 2, except that the hydrotalcite used was first subjected to surface treatment with 1% by weight beta-(3,4-epoxyhexyl)ethyl trimethoxysilane and heat treatment for 8 hours at 250°C, and it had the following composition:

The results are shown in Table 1.

Working Example 8

It was performed in the same manner as in Working Example 2, except that the hydrotalcite used was subjected to surface treatment with 1% by weight lauric acid, and it had the following composition:

Mgg. soZno lakia. so(OH) z(COs) + 15-0.55HzO

The results are shown in Table 1.

Table 1

Example	Magnesium	Magnesium Hydroxide		Properties of	Test Piece	
	BET	Average	Mixture	Initial	Transparency	Thermal
	Specific	Secondary	Ratio	Discoloration	0/0	stability
	Surface	Particle	(parts			(min.)
	Area	Size	λq			
	(m ² /g)	(mrl)	weight)			
Working Example	25	0.3	0.1	No	78	25
1				discoloration		
2	"	"	0.2	"	74	30
m	"	"	0.5	"	7.1	45
4	17	0.4	0.2	"	74	26
2	30	0.2	0.2	"	75	32
Comparative	10	1.0	0.2	"	70	17
Example 1						

24	17	15	:	30		32	34
62	58	79		77		72	70
Yellow 6	Yellow	No 7	discoloration	7		<i>"</i>	
0.2	0.2	0		0.2		0.2	0.2
8.2	٦ 0	1		0.3		0.3	0.3
09	ω .	ı		25		25	25
2	m	4		Working Example	9		ω